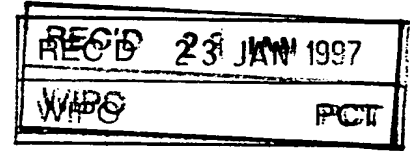


09/091333



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA



Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

Gli uniti documenti sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

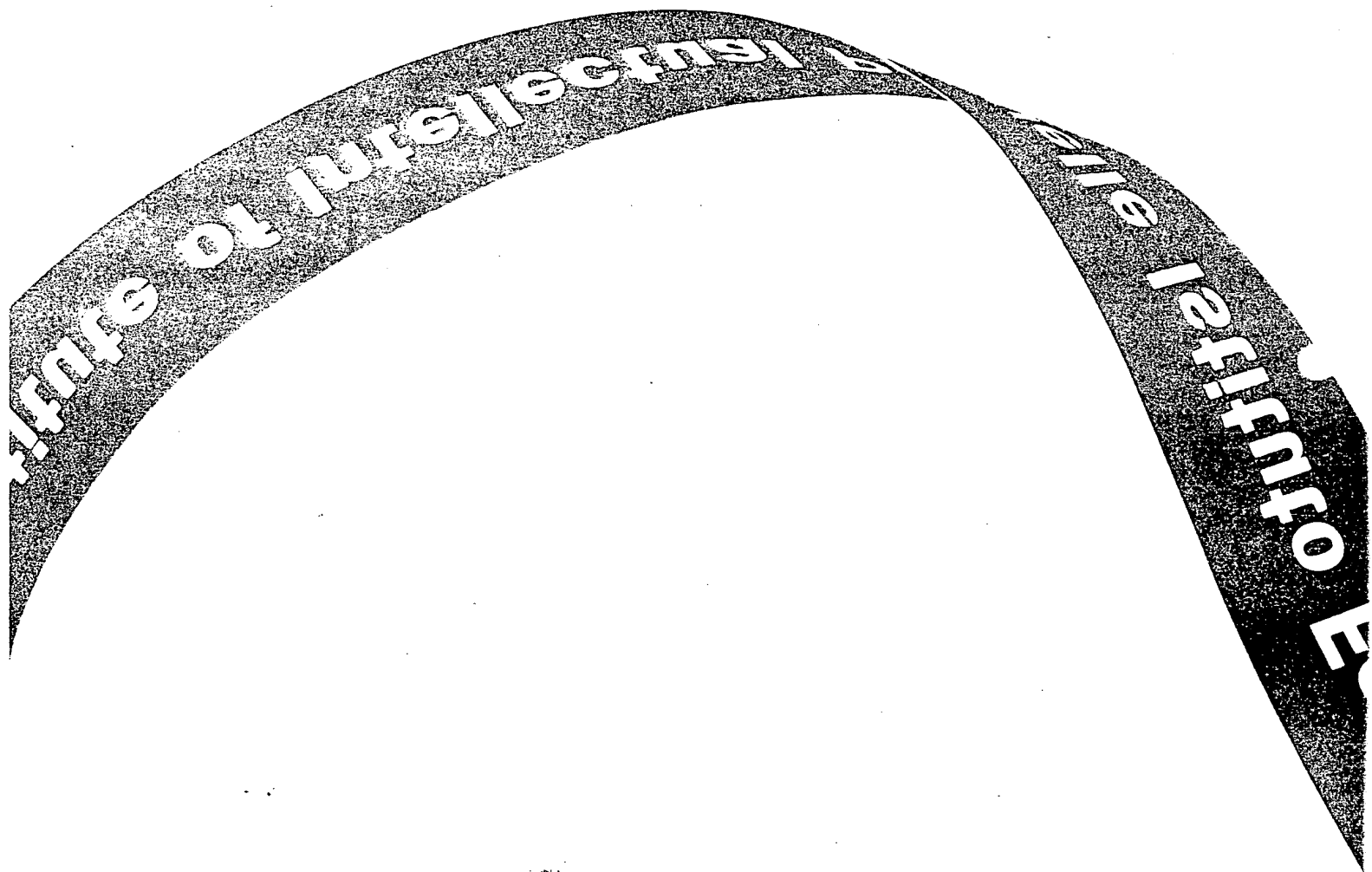
Bern, 30. Sep. 1996

PRIORITY DOCUMENT

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentgesuche
Demandes de brevet
Domande di brevetto

U. Kohler



Patentgesuch Nr. 03636/95

Titel:
Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol.

Patentbewerber:
CIBA-GEIGY AG Patentabteilung

4002 Basel

Anmeldedatum: 21.12.1995

Voraussichtliche Klassen: C07C, C07D

Patentgesuche

Heinz Studer

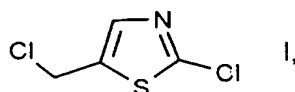
THIS PAGE BLANK (USPTO)

Exemplare
einmalig immutabile

- 1 -

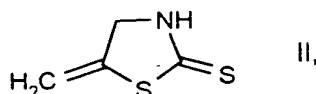
Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung der bekannten Verbindung der Formel



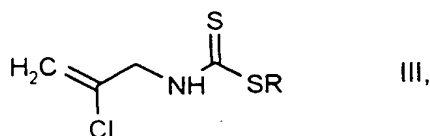
dadurch gekennzeichnet, dass man

a) die Verbindung der Formel



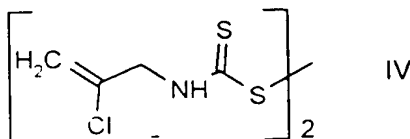
in freier Form oder in Salzform, welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden kann, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt oder

b) eine Verbindung der Formel



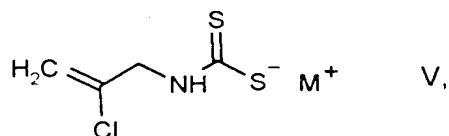
welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden kann und worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Cycloalkyl oder eine gegebenenfalls ein- bis fünffach substituierte Aryl- oder Aryl-C₁-C₄-alkyl-Gruppe ist, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen und C₁-C₄-Alkyl, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt oder

c) die Verbindung der Formel

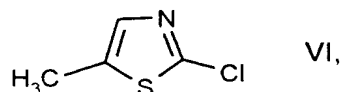


mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt oder

d) eine Verbindung der Formel



welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden kann und worin M^+ ein Alkalimetallion, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallions oder gegebenenfalls ein ein- bis vierfach, gleich oder verschieden alkyliertes Ammoniumion, bevorzugt ein Kalium- oder insbesondere ein Natriumion, ist, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt oder e) die Verbindung der Formel



welche bekannt ist, gegebenenfalls in Gegenwart eines Radikalkatalysators, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt oder

f1) die Verbindung der Formel II, in freier Form oder in Salzform, zunächst mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt und

f2) die so erhältliche Verbindung der Formel VI, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, gemäss der Variante e) mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt oder

g) eine Verbindung der Formel V entweder

g1.1) zunächst mit einer Base behandelt und

g1.2) die so erhältliche Verbindung der Formel II, in freier Form oder in Salzform, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, gemäss der Variante a) oder gemäss der Variante f1/f2) mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt oder

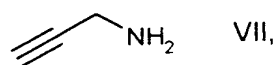
g2.1) zunächst mit einer Verbindung der Formel RX, welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden kann und worin R die für die Formel III angegebene Bedeutung hat und X eine Abgangsgruppe ist, umgesetzt und

g2.2) die so erhältliche Verbindung der Formel III, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, gemäss der Variante b) mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt oder

g3.1) zunächst, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Oxidationsmittel umgesetzt und

g3.2) die so erhältliche Verbindung der Formel IV, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, gemäss der Variante c) mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt oder

h1) die Verbindung der Formel



welche bekannt ist, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, zunächst mit Kohlenstoffdisulfid umgesetzt und

h2) die so erhältliche Verbindung der Formel II, in freier Form oder in Salzform, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, gemäss der Variante a) oder gemäss der Variante f1/f2) mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt;

die Verbindung der Formel IV, die in diesem Verfahren als Zwischenprodukt eingesetzt wird; und die Verwendung und ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel IV.

2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol I ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Verbindungen mit schädlingsbekämpfender Wirkung, wie sie z. B. in EP-A-0 192 060 beschrieben werden.

Die vor- und nachstehend verwendeten Allgemeinbegriffe haben, sofern nicht abweichend definiert, die nachfolgend aufgeführten Bedeutungen.

Halogen - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Halogenalkyl und Halogencyclopropyl, - ist Fluor, Chlor, Brom oder Iod, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, vor allem Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor.

Kohlenstoffhaltige Gruppen und Verbindungen enthalten, sofern nicht abweichend definiert, jeweils 1 bis und mit 6, vorzugsweise 1 bis und mit 3, insbesondere 1 oder 2, Kohlenstoffatome.

Cycloalkyl ist Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, vorzugsweise Cyclopropyl.

Alkyl - als Gruppe per se sowie als Strukturelement von anderen Gruppen und Verbindungen, wie von Phenylalkyl und Halogenalkyl, - ist, jeweils unter gebührender Berücksichtigung der von Fall zu Fall umfassten Anzahl der in der entsprechenden Gruppe oder Ver-

bindung enthaltenen Kohlenstoffatome, entweder geradkettig, d. h. Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl oder Hexyl, oder verzweigt, z. B. Isopropyl, Isobutyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Isopentyl, Neopentyl oder Isohexyl.

Aryl ist Phenyl oder Naphthyl, insbesondere Phenyl.

Die vor- und nachstehend beschriebenen Umsetzungen werden je nach Bedarf in Ab- oder in Anwesenheit eines geeigneten Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben, unter Kühlen, bei Raumtemperatur oder unter Erwärmen, z. B. in einem Temperaturbereich von etwa -80°C bis zur Siedetemperatur des Reaktionsmediums, vorzugsweise von etwa -60°C bis etwa $+200^{\circ}\text{C}$, in einem geschlossenen Gefäß, unter normalem, erhöhtem oder vermindertem Druck, in einer Inertgasatmosphäre und/oder unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt. Besonders vorteilhafte Reaktionsbedingungen werden nachstehend beschrieben und können insbesondere den Herstellungsbeispielen entnommen werden.

Variante a):

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. elementares Chlor, Javellauge, N-Chlorsuccinimid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid oder Gemische aus zwei oder mehr als zwei dieser Verbindungen, bevorzugt elementares Chlor, Sulfurylchlorid oder ein Gemisch dieser beiden Verbindungen, besonders bevorzugt Sulfurylchlorid.

Die Reaktionspartner können ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels miteinander umgesetzt werden. Es kann jedoch auch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft sein, wobei dessen Menge nicht kritisch ist. Als Beispiele für solche Lösungs- oder Verdünnungsmittel seien genannt: Wasser; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, Ethylenglykol oder Glycerin; aromatische, aliphatische und alicyclische Kohlenwasserstoffe und Halogenkohlenwasserstoffe, wie Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Tetralin, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Trichlorethan oder Tetrachlorethan; Ether, wie Diethylether, Dipropylether, Diisopropylether, Dibutylether, tert.-Butylmethylether, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Ethylenglykoldimethylether, Dimethoxydiethylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Diethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Nitrile, wie Acetonitril oder Propionitril; und Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid. Wird die Umsetzung in Gegen-

wart einer organischen Säure ausgeführt, können auch im Ueberschuss eingesetzte Säuren, z. B. starke organische Carbonsäuren, wie gegebenenfalls, z. B. durch Halogen, substituierte C₁-C₄-Alkancarbonsäuren, z. B. Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure, als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dienen. Bevorzugt wird die Reaktion in Gegenwart eines Halogenkohlenwasserstoffs, insbesondere in Dichlormethan, durchgeführt.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa +180°C, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa +80°C, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante a) wird eine Verbindung II bei 0° bis 40°, vorzugsweise 10° bis 15°, mit einem Chlorierungsmittel, bevorzugt Sulfurylchlorid, umgesetzt.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 0,5 bis 4 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Die erhaltenen Ausbeuten sind allgemein gut. Eine Ausbeute von etwa 70% der theoretischen Ausbeute kann erreicht werden.

Bevorzugte Bedingungen für die Reaktion sind in den Beispielen H1 bis H3 beschrieben.

Variante b):

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa +180°C, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa +80°C, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante b) wird eine Verbindung III bei -10° bis 40° , vorzugsweise 0° , mit einem Chlorierungsmittel, bevorzugt Sulfurylchlorid, umgesetzt.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 1 bis 24 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Bevorzugte Bedingungen für die Reaktion sind im Beispiel H4 beschrieben.

Variante c):

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+180^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+80^{\circ}\text{C}$, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante c) wird eine Verbindung IV bei -10° bis 40° , vorzugsweise 0° , mit einem Chlorierungsmittel, bevorzugt Sulfurylchlorid, umgesetzt.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 1 bis 24 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Bevorzugte Bedingungen für die Reaktion sind im Beispiel H5 beschrieben.

Variante d):

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+180^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+80^{\circ}\text{C}$, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 1 bis 24 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Variante e):

Geeignete Radikalkatalysatoren sind z. B. Azobis(isobutyronitril) oder insbesondere Dibenzoylperoxid.

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+180^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+80^{\circ}\text{C}$, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante e) wird eine Verbindung VI bei 10° bis 120° , vorzugsweise 80° , mit einem Chlorierungsmittel, bevorzugt N-Chlorsuccinimid, umgesetzt.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 100 Stunden, insbesondere von 12 bis 72 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Bevorzugte Bedingungen für die Reaktion sind im Beispiel H6 beschrieben.

Variante f1/f2):

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa +80° C, bevorzugt von etwa -10°C bis etwa +40° C, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante f1/f2) wird eine Verbindung II zunächst bei -10° bis 40°, vorzugsweise 0°, mit einem Chlorierungsmittel, bevorzugt Sulfurylchlorid, zu einer Verbindung der Formel VI umgesetzt und anschliessend, bevorzugt nach Zwischenisolierung, mit einem weiteren Chlorierungsmittel, bevorzugt N-Chlorsuccinimid, weiter umgesetzt.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 100 Stunden, insbesondere von 12 bis 72 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Bevorzugte Bedingungen für die Reaktionen sind in den Beispielen H7 und H6 beschrieben.

Variante g1.1):

Geeignete Basen zur Erleichterung der Umsetzung sind z. B. Alkalimetall- oder Erdalkalimetall-hydroxide, -hydride, -amide, -alkanolate, -acetate, -carbonate, -dialkylamide oder

-alkylsilylamide, Alkylamine, Alkylendiamine, gegebenenfalls N-alkylierte, gegebenenfalls ungesättigte, Cycloalkylamine, basische Heterocyclen, Ammoniumhydroxide sowie carbocyclische Amine. Beispielhaft seien Natrium-hydroxid, -hydrid, -amid, -methanolat, -acetat, -carbonat, Kalium-tert.-butanolat, -hydroxid, -carbonat, -hydrid, Lithiumdiisopropylamid, Kalium-bis(trimethylsilyl)-amid, Calciumhydrid, Triethylamin, Diisopropyl-ethyl-amin, Triethylendiamin, Cyclohexylamin, N-Cyclohexyl-N,N-dimethyl-amin, N,N-Diethylanilin, Pyridin, 4-(N,N-Dimethylamino)pyridin, Chinuclidin, N-Methylmorpholin, Benzyl-trimethyl-ammoniumhydroxid sowie 1,5-Diazabicyclo[5.4.0]undec-5-en (DBU) genannt.

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa +80°C, bevorzugt von etwa -10°C bis etwa +40°C, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 100 Stunden, insbesondere von 12 bis 72 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Variante g1.2):

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+180^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+80^{\circ}\text{C}$, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante g1.2) wird eine Verbindung II bei 0° bis 40° , vorzugsweise 10° bis 15° , mit einem Chlorierungsmittel, bevorzugt Sulfurylchlorid, umgesetzt.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 0,5 bis 4 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Bevorzugte Bedingungen für die Reaktion sind in den Beispielen H1 bis H3 beschrieben.

Variante g2.1):

Geeignete Abgangsgruppen X sind z. B. Hydroxy, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkoxy}$, Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alkoxy}$, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkanoyloxy}$, Mercapto, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkylthio}$, Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alkylthio}$, $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-Alkansulfonyloxy}$, Halogen- $\text{C}_1\text{-C}_8\text{-alkansulfonyloxy}$, Benzolsulfonyloxy, Toluolsulfonyloxy und Halogen, bevorzugt Toluolsulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy und Halogen, insbesondere Halogen.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+180^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+80^{\circ}\text{C}$, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 0,5 bis 4 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Variante g2.2):

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+180^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+80^{\circ}\text{C}$, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante g2.2) wird eine Verbindung III bei -10° bis 40° , vorzugsweise 0° , mit einem Chlorierungsmittel, bevorzugt Sulfurylchlorid, umgesetzt.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 1 bis 24 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Bevorzugte Bedingungen für die Reaktion sind im Beispiel H4 beschrieben.

Variante g3.1):

Geeignete Oxidationsmittel sind z. B. Luft, Stickstoffmonoxid, elementare Halogene, Alkalimetallchlorate, anorganische Peroxide, wie z. B. Wasserstoffperoxid oder Natriumperborat, organische Peroxide, wie z. B. Benzoylperoxid, oder Dimethylsulfoxid, bevorzugt elementare Halogene oder Wasserstoffperoxid, insbesondere Iod.

Geeignete Basen zur Erleichterung der Umsetzung sind z. B. von der unter der Variante g1.1) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der

Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+180^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+80^{\circ}\text{C}$, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante g3.1) wird eine Verbindung V bei -10° bis 40° , vorzugsweise 0° , mit einem Oxidationsmittel, bevorzugt Iod, umgesetzt.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 0,5 bis 4 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Bevorzugte Bedingungen für die Reaktion sind im Beispiel H8 beschrieben.

Variante g3.2):

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+180^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+80^{\circ}\text{C}$, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante g3.2) wird eine Verbindung IV bei -10° bis 40° , vorzugsweise 0° , mit einem Chlorierungsmittel, bevorzugt Sulfurylchlorid, umgesetzt.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 1 bis 24 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Bevorzugte Bedingungen für die Reaktion sind im Beispiel H5 beschrieben.

Variante h1):

Geeignete Basen zur Erleichterung der Umsetzung sind z. B. von der unter der Variante g1.1) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+180^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+80^{\circ}\text{C}$, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 1 bis 24 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden, z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Variante h2):

Geeignete Chlorierungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Reaktionspartner können als solche, d. h. ohne Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels, z. B. in der Schmelze, miteinander umgesetzt werden. Zumeist ist jedoch der

Zusatz eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels oder eines Gemisches derselben vorteilhaft. Geeignete Lösungs- oder Verdünnungsmittel sind z. B. von der unter der Variante a) angegebenen Art.

Die Umsetzung erfolgt vorteilhaft in einem Temperaturbereich von etwa -20°C bis etwa $+180^{\circ}\text{C}$, bevorzugt von etwa 0°C bis etwa $+80^{\circ}\text{C}$, in vielen Fällen im Bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Variante h2) wird eine Verbindung II bei 0° bis 40° , vorzugsweise 10° bis 15° , mit einem Chlorierungsmittel, bevorzugt Sulfurylchlorid, umgesetzt.

Die Reaktion erfolgt vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Reaktionszeit ist nicht kritisch; bevorzugt wird eine Reaktionsdauer von 0,1 bis 48 Stunden, insbesondere von 0,5 bis 4 Stunden.

Die Isolierung des Produktes erfolgt nach üblichen Methoden; z. B. Filtration, Kristallisation, Destillation oder Chromatographie oder jede geeignete Kombination dieser Verfahren.

Bevorzugte Bedingungen für die Reaktion sind in den Beispielen H1 bis H3 beschrieben.

Erfindungsgemäss für die Herstellung der Verbindung I verwendete Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte, die neu sind, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte für die Herstellung der Verbindung I sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung; insbesondere betrifft dies die Verbindung IV.

Das Verfahren zur Herstellung der Verbindung IV bildet ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung. Die Verbindung IV kann z. B. hergestellt werden wie unter der Variante g3.1) beschrieben, d. h. durch Umsetzung einer Verbindung V mit einem Oxidationsmittel.

Die Verwendung der Verbindung IV als Zwischenprodukt in dem erfindungsgemässen Verfahren zur Herstellung der Verbindung I bildet ebenfalls einen Gegenstand der Erfindung.

Erfindungsgemäss für die Herstellung der Verbindungen II, III, IV und VI bzw. ihrer Salze verwendete Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte, gegebenenfalls jeweils in freier Form oder in Salzform, die neu sind, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Ausgangsstoffe und Zwischenprodukte für die Herstellung der Verbindungen II, III, IV und VI sind ebenfalls Gegenstände der Erfindung.

Die Verbindungen II, III, V, VI und VII sind bekannt oder können, sofern sie neu sind, in Analogie zu bekannten Verbindungen hergestellt werden.

Die Erfindung betrifft alle diejenigen Ausführungsformen des Verfahrens, nach denen man von einer auf irgendeiner Stufe des Verfahrens als Ausgangs- oder Zwischenprodukt erhältlichen Verbindung ausgeht und alle oder einige der fehlenden Schritte durchführt oder einen Ausgangsstoff in Form eines Derivates bzw. Salzes und/oder seiner Racemate bzw. Antipoden verwendet oder insbesondere unter den Reaktionsbedingungen bildet.

Die Erfindung betrifft insbesondere die in den Beispielen H1 bis H8 beschriebenen Verfahren.

Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Sie schränken die Erfindung nicht ein. Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiele

Beispiel H1: 2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol aus 5-Methylenthiazolidin-2-thion (Verbindung II)

In eine Lösung von 100 ml Essigsäure und 7 ml Wasser werden bei 10-15°C 4 g Chlorgas eingeleitet. Anschliessend werden innert 2 - 3 Stunden bei gleicher Temperatur 9,2 g 5-Methylenthiazolidin-2-thion, 12 ml 30%ige Natronlauge, 28 ml Wasser und 21 g Chlorgas zudosiert. Zu diesem Reaktionsgemisch werden danach 100 ml Wasser zugegeben und dreimal mit 30 ml Toluol extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat und Eindampfen im Vakuum bei 45°C erhält man die Titelverbindung in einer Ausbeute von 56%.

Beispiel H2: 2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol aus 5-Methylenthiazolidin-2-thion (Verbindung II)

Zu einer Lösung von 5,4 g Sulfurylchlorid in 8 ml Dichlormethan und 0,72 ml Wasser werden portionsweise bei 0°C unter Rühren 1,31 g 5-Methylenthiazolidin-2-thion zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird anschliessend während 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Gemisch mit 30%iger Natronlauge auf pH 2 gestellt, die organische Phase abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält so die Titelverbindung in einer Ausbeute von 70%.

Beispiel H3: 2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol aus 5-Methylenthiazolidin-2-thion (Verbindung II)

Zu einem Gemisch von 13 ml Dichlormethan und 10 g Sulfurylchlorid werden bei -5° C 1 ml Wasser und anschliessend innert 5 Minuten bei gleicher Temperatur 1,4 g 5-Methylenthiazolidin-2-thion in fünf Portionen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird danach mit 20 ml

Wasser und 33 ml Dichlormethan verdünnt, mit ca. 24 ml 30%iger Natronlauge neutralisiert und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird mit 27 ml Dichlormethan extrahiert, die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat getrocknet und bei 35°C im Vakuum eingedampft. Man erhält so die Titelverbindung in einer Ausbeute von 31%.

Beispiel H4: 2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol aus 2-Chlor-2-propenyldithiocarbaminsäurebenzylester (Verbindung III, R=Benzyl)

Zu einer Lösung von 341 mg 2-Chlor-2-propenyldithiocarbaminsäurebenzylester in 0,3 ml Dichlormethan werden bei 0°C unter Rühren langsam 358 mg Sulfurylchlorid zugetropft. Nach 18 Stunden wird bei Raumtemperatur im Vakuum eingedampft, der Rückstand mit Hexan extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft, wobei man die Titelverbindung erhält.

Beispiel H5: 2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol aus N,N'-di-(2-chlor-2-propenyl)-thioperoxydicarbonsäurediamid (Verbindung IV)

Zu einer Lösung von 135 mg N,N'-di-(2-chlor-2-propenyl)-thioperoxydicarbonsäurediamid in 0,2 ml Dichlormethan werden bei 0°C unter Rühren langsam 283 mg Sulfurylchlorid zuge-
tropft. Nach 18 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird mit Hexan extrahiert, die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält so die Titelverbindung.

Beispiel H6: 2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol aus 2-Chlor-5-methylthiazol (Verbindung VI)

Zu einer Lösung von 124 mg 2-Chlor-5-methylthiazol in 4 ml Tetrachlorkohlenstoff werden unter Rühren bei Raumtemperatur portionsweise 5 mg Dibenzoylperoxid und anschliessend 155 mg N-Chlorsuccinimid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 64 Stunden unter Rückfluss gekocht, danach weitere 5 mg Dibenzoylperoxid und 155 mg N-Chlorsuccinimid zugegeben und weitere 8 Stunden gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Suspension filtriert und der Rückstand mit Tetrachlorkohlenstoff gewaschen. Die organische Phase wird anschliessend im Vakuum eingedampft und der Rückstand auf Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:9) chromatographisch gereinigt. Man erhält so die Titelverbindung.

Beispiel H7: 2-Chlor-5-methylthiazol (Verbindung VI) aus 5-Methylthiazolidin-2-thion (Verbindung II)

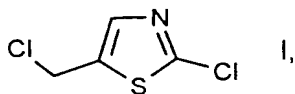
Zu einer Lösung von 5,4 g Sulfurylchlorid in 8 ml Dichlormethan und 0,72 ml Wasser werden bei 0° C unter Rühren portionsweise 1,31 g 5-Methylthiazolidin-2-thion zugegeben. Anschliessend wird das Reaktionsgemisch 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt, danach mit 30%iger Natronlauge auf pH 2 gestellt, die organische Phase abgetrennt, mit Wasser mehrmals gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und eingedampft. Man erhält so 2-Chlor-5-methylthiazol mit einem Siedepunkt von 174° C.

Beispiel H8: N,N'-di-(2-chlor-2-propenyl)-thioperoxydicarbonsäurediamid (Verbindung IV) aus Natrium-N-(2-chlor-2-propenyl)-dithiocarbamat (Verbindung IV)

Zu einer Lösung von 4,58 g 2-Chlorallylamin in 25 ml 2N Natronlauge werden bei 0° C unter Rühren 3,81 g Schwefelkohlenstoff zugegeben. Zu der so erhältlichen Lösung von Natrium-N-(2-chlor-2-propenyl)-dithiocarbamat wird eine Lösung 6,35 g Iod und 4,32 g Kaliumiodid in wenig Wasser gegeben. Das ölige Rohprodukt wird abgetrennt und auf Kieselgel mit Essigsäureethylester/Hexan (1:10 bis 1:1) chromatographisch gereinigt. Man erhält so N,N'-di-(2-chlor-2-propenyl)-thioperoxydicarbonsäurediamid.

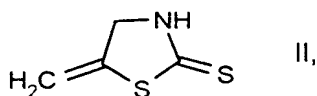
Patentansprüche

1. Ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel



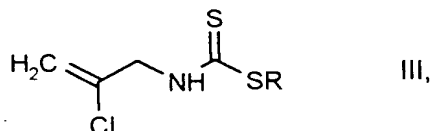
dadurch gekennzeichnet, dass man

a) die Verbindung der Formel



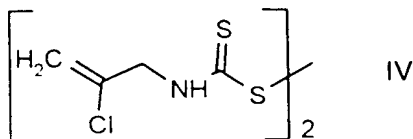
in freier Form oder in Salzform, welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden kann, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt oder

b) eine Verbindung der Formel



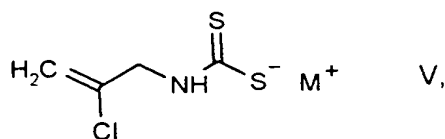
welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden kann und worin R C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Cycloalkyl oder eine gegebenenfalls ein- bis fünffach substituierte Aryl- oder Aryl-C₁-C₄-alkyl-Gruppe ist, wobei die Substituenten ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus Halogen und C₁-C₄-Alkyl, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt oder

c) die Verbindung der Formel

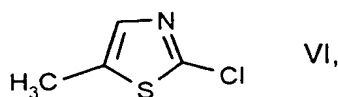


mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt oder

d) eine Verbindung der Formel



welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden kann und worin M⁺ ein Alkalimetallion, ein Äquivalent eines Erdalkalimetallions oder gegebenenfalls ein ein- bis vierfach, gleich oder verschieden alkyliertes Ammoniumion, bevorzugt ein Kalium- oder insbesondere ein Natriumion, ist, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt oder e) die Verbindung der Formel



welche bekannt ist, gegebenenfalls in Gegenwart eines Radikalkatalysators, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt oder

f1) die Verbindung der Formel II, in freier Form oder in Salzform, zunächst mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt und

f2) die so erhältliche Verbindung der Formel VI, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, gemäss der Variante e) mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt oder

g) eine Verbindung der Formel V entweder

g1.1) zunächst mit einer Base behandelt und

g1.2) die so erhältliche Verbindung der Formel II, in freier Form oder in Salzform, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, gemäss der Variante a) oder gemäss der Variante f1/f2) mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt oder

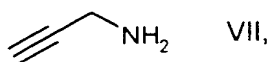
g2.1) zunächst mit einer Verbindung der Formel RX, welche bekannt ist oder nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden kann und worin R die für die Formel III angegebene Bedeutung hat und X eine Abgangsgruppe ist, umgesetzt und

g2.2) die so erhältliche Verbindung der Formel III, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, gemäss der Variante b) mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt oder

g3.1) zunächst, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Oxidationsmittel umgesetzt und

g3.2) die so erhältliche Verbindung der Formel IV, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, gemäss der Variante c) mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt oder

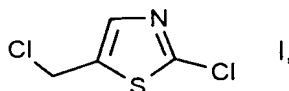
h1) die Verbindung der Formel



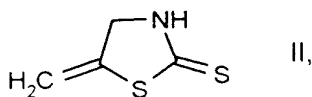
welche bekannt ist, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, zunächst mit Kohlenstoffdisulfid umgesetzt und

h2) die so erhältliche Verbindung der Formel II, in freier Form oder in Salzform, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, gemäss der Variante a) oder gemäss der Variante f1/f2) mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt.

2. Ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel



in freier Form oder in Salzform, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt.

3. Ein Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus elementarem Chlor, Javellauge, N-Chlorsuccinimid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid oder Gemischen aus zwei oder mehr als zwei dieser Verbindungen, ausgewählt ist.

4. Ein Verfahren gemäss Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus elementarem Chlor, Sulfurylchlorid oder einem Gemisch dieser beiden Verbindungen, ausgewählt ist.

5. Ein Verfahren gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel Sulfurylchlorid ist.

6. Ein Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, starken organische Carbonsäuren, aromatischen,

aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

7. Ein Verfahren gemäss Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Tetralin, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

8. Ein Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan und Dichlorethan und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

9. Ein Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel ein Gemisch aus Wasser und Dichlormethan ist.

10. Ein Verfahren gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichts-Verhältnis Dichlormethan/Wasser etwa 5 bis etwa 50 beträgt.

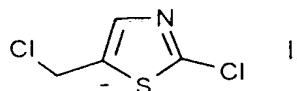
11. Ein Verfahren gemäss Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichts-Verhältnis Dichlormethan/Wasser etwa 10 bis etwa 30 beträgt.

12. Ein Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei etwa -10°C bis etwa $+40^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.

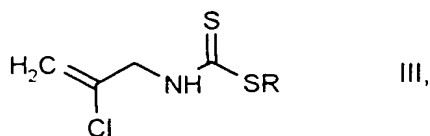
13. Ein Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer etwa 0,1 bis etwa 4 Stunden beträgt.

14. Ein Verfahren gemäss Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer etwa 0,5 bis etwa 1,5 Stunden beträgt.

15. Ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit einem Chlorierungsmittel umsetzt.

16. Ein Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus elementarem Chlor, Javellauge, N-Chlorsuccinimid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid oder Gemischen aus zwei oder mehr als zwei dieser Verbindungen, ausgewählt ist.

17. Ein Verfahren gemäss Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus elementarem Chlor, Sulfurylchlorid oder einem Gemisch dieser beiden Verbindungen, ausgewählt ist.

18. Ein Verfahren gemäss Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel Sulfurylchlorid ist.

19. Ein Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, starken organische Carbonsäuren, aromatischen, aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

20. Ein Verfahren gemäss Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Tetralin, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

21. Ein Verfahren gemäss Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan und Dichlorethan und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

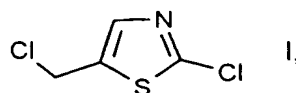
22. Ein Verfahren gemäss Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Dichlormethan ist.

23. Ein Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei etwa -10°C bis etwa $+40^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.

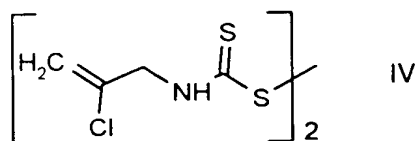
24. Ein Verfahren gemäss Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer etwa 1 bis etwa 48 Stunden beträgt.

25. Ein Verfahren gemäss Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer etwa 12 bis etwa 24 Stunden beträgt.

26. Ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel



mit einem Chlorierungsmittel umsetzt.

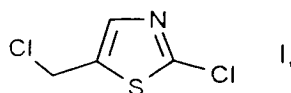
27. Ein Verfahren gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus elementarem Chlor, Javellauge, N-Chlorsuccinimid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid oder Gemischen aus zwei oder mehr als zwei dieser Verbindungen, ausgewählt ist.

28. Ein Verfahren gemäss Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus elementarem Chlor, Sulfurylchlorid oder einem Gemisch dieser beiden Verbindungen, ausgewählt ist.

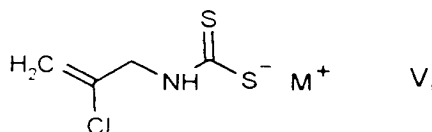
29. Ein Verfahren gemäss Anspruch 28, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel Sulfurylchlorid ist.

30. Ein Verfahren gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, starken organische Carbonsäuren, aromatischen, aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

31. Ein Verfahren gemäss Anspruch 30, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Tetralin, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.
32. Ein Verfahren gemäss Anspruch 31, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan und Dichlorethan und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.
33. Ein Verfahren gemäss Anspruch 32, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Dichlormethan ist.
34. Ein Verfahren gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei etwa -10°C bis etwa $+40^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.
35. Ein Verfahren gemäss Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer etwa 1 bis etwa 48 Stunden beträgt.
36. Ein Verfahren gemäss Anspruch 35, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer etwa 12 bis etwa 24 Stunden beträgt.
37. Ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



worin M^+ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt.

38. Ein Verfahren gemäss Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus elementarem Chlor, Javellauge, N-Chlorsuccinimid,

Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid oder Gemischen aus zwei oder mehr als zwei dieser Verbindungen, ausgewählt ist.

39. Ein Verfahren gemäss Anspruch 38, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus elementarem Chlor, Sulfurylchlorid oder einem Gemisch dieser beiden Verbindungen, ausgewählt ist.

40. Ein Verfahren gemäss Anspruch 39, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel Sulfurylchlorid ist.

41. Ein Verfahren gemäss Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, starken organische Carbonsäuren, aromatischen, aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

42. Ein Verfahren gemäss Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Tetralin, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

43. Ein Verfahren gemäss Anspruch 42, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan und Dichlorethan und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

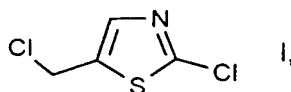
44. Ein Verfahren gemäss Anspruch 43, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Dichlormethan ist.

45. Ein Verfahren gemäss Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei etwa -10°C bis etwa $+40^{\circ}\text{C}$ durchgeführt wird.

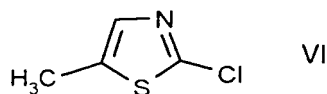
46. Ein Verfahren gemäss Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer etwa 1 bis etwa 48 Stunden beträgt.

47. Ein Verfahren gemäss Anspruch 46, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer etwa 12 bis etwa 24 Stunden beträgt.

48. Ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel



mit einem Chlorierungsmittel umsetzt.

49. Ein Verfahren gemäss Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus elementarem Chlor, Javellauge, N-Chlorsuccinimid, Phosphortrichlorid, Phosphorpentachlorid, Sulfurylchlorid, Thionylchlorid oder Gemischen aus zwei oder mehr als zwei dieser Verbindungen, ausgewählt ist.

50. Ein Verfahren gemäss Anspruch 49, dadurch gekennzeichnet, dass das Chlorierungsmittel N-Chlorsuccinimid ist.

51. Ein Verfahren gemäss Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, starken organische Carbonsäuren, aromatischen, aliphatischen und alicyclischen Kohlenwasserstoffen und Halogenkohlenwasserstoffen und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

52. Ein Verfahren gemäss Anspruch 51, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Benzol, Toluol, Xylol, Mesitylen, Tetralin, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan, Dichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

53. Ein Verfahren gemäss Anspruch 52, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Wasser, Ameisensäure, Essigsäure, Dichlormethan, Trichlormethan, Tetrachlormethan und Dichlorethan und Gemischen aus diesen Lösungsmitteln, ausgewählt ist.

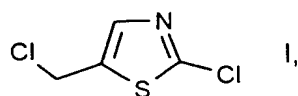
54. Ein Verfahren gemäss Anspruch 53, dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel Tetrachlormethan ist.

55. Ein Verfahren gemäss Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion bei etwa 20° C bis etwa +80° C durchgeführt wird.

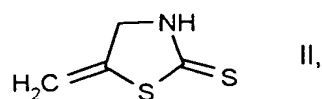
56. Ein Verfahren gemäss Anspruch 48, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer etwa 1 bis etwa 120 Stunden beträgt.

57. Ein Verfahren gemäss Anspruch 56, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer etwa 48 bis etwa 96 Stunden beträgt.

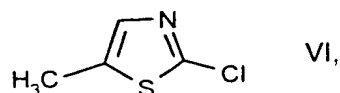
58. Ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel

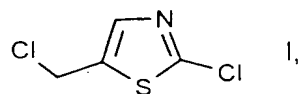


in freier Form oder in Salzform, mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt und die so erhältliche Verbindung der Formel

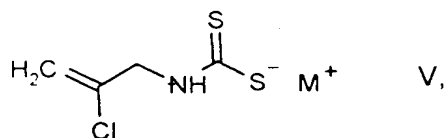


gegebenenfalls nach Zwischenisolation, mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt.

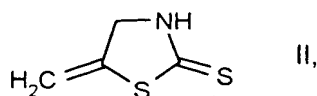
59. Ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

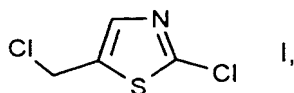


worin M⁺ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit einer Base behandelt und die so erhältliche Verbindung der Formel

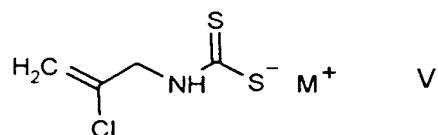


in freier Form oder in Salzform, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt.

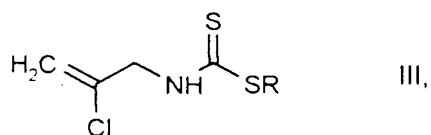
60. Ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

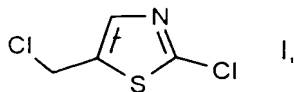


worin M^+ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, mit einer Verbindung der Formel RX , worin R die in Anspruch 1 für die Formel III angegebene Bedeutung hat und X eine Abgangsgruppe ist, umgesetzt und die so erhältliche Verbindung der Formel

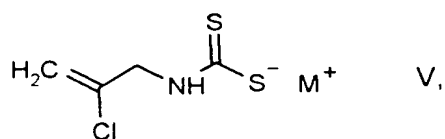


worin R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt.

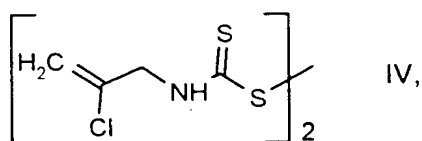
61. Ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel

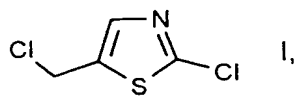


worin M^+ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Oxidationsmittel umgesetzt und die so erhältliche Verbindung der Formel

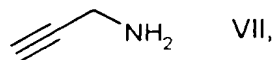


gegebenenfalls nach Zwischenisolation, mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt.

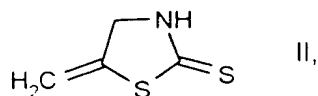
62. Ein Verfahren gemäss Anspruch 1 zur Herstellung der Verbindung der Formel



dadurch gekennzeichnet, dass man die Verbindung der Formel

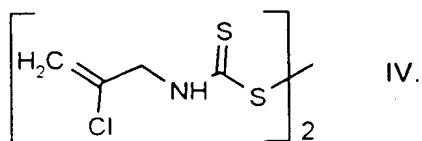


gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit Kohlenstoffdisulfid umgesetzt und die so erhältliche Verbindung der Formel

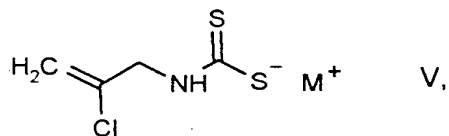


in freier Form oder in Salzform, gegebenenfalls nach Zwischenisolation, mit einem Chlorierungsmittel weiter umgesetzt.

63. Die Verbindung der Formel



64. Ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung gemäss Anspruch 63 der Formel IV, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



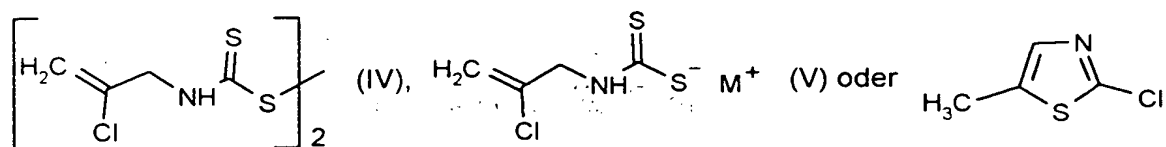
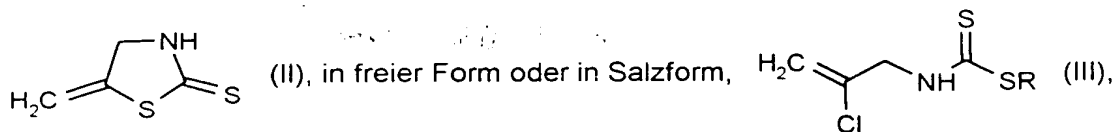
worin M^+ die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, mit einem Oxidationsmittel umsetzt.

65. Verwendung der Verbindung gemäss Anspruch 63 der Formel IV in einem Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1, 26 bis 36 und 61.

Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Chlor-5-chlormethyl-thiazol, das als Zwischenprodukt bei der Herstellung von Verbindungen mit schädlingsbekämpfender Wirkung eingesetzt wird, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formeln



(VI) mit einem Chlorierungsmittel umgesetzt, wobei R und M⁺ die in Anspruch 1 angegebenen Bedeutungen haben; die Verbindung der Formel IV, die in diesem Verfahren als Zwischenprodukt eingesetzt wird; und die Verwendung und ein Verfahren zur Herstellung der Verbindung der Formel IV.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

THIS PAGE BLANK (USPTO)